

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-201320

(43)Date of publication of application : 19.07.2002

(51)Int.Cl.

C08L 23/08

C08J 3/24

C08L 23/00

C08L 83/04

C08L 91/00

(21)Application number : 2000-403062

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 28.12.2000

(72)Inventor : MORIKAWA AKIHIKO

MAEDA MINORU

NAKANISHI HIDEO

KANAE KENTAROU

OKAMOTO TAKAHIRO

(54) THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a thermoplastic elastomer composition having excellent initial sliding properties, durable sliding properties, heat fusibility and molding processability, excellent molding appearance and sense of touch of molding and to provide a method for producing the same.

SOLUTION: This thermoplastic elastomer composition is obtained by dynamically heat-treating a resin/rubber composition comprising a base polymer constituted of an ethylene/ α -olefin-based copolymer rubber, a mineral oil-based softener and an α -olefin-based thermoplastic resin composed of an α -olefin-based crystalline thermoplastic resin and/or an α -olefin-based amorphous thermoplastic resin, an unmodified organopolysiloxane having <10,000 cSt viscosity at 25° C defined by JIS K2283, an unmodified organopolysiloxane having \geq 10,000 cSt viscosity and a modified organopolysiloxane in the presence of a crosslinking agent.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-201320
(P2002-201320A)

(43)公開日 平成14年7月19日(2002.7.19)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 0 8 L 23/08		C 0 8 L 23/08	4 F 0 7 0
C 0 8 J 3/24	C E S	C 0 8 J 3/24	C E S Z 4 J 0 0 2
C 0 8 L 23/00		C 0 8 L 23/00	
83/04		83/04	
91/00		91/00	
審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 14 頁)			
(21)出願番号	特願2000-403062(P2000-403062)	(71)出願人	000004178 ジェイエスアール株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(22)出願日	平成12年12月28日(2000.12.28)	(72)発明者	森川 明彦 東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
		(72)発明者	前田 稔 東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
		(74)代理人	100094190 弁理士 小島 清路

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱可塑性エラストマー組成物及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 初期摺動性、耐久摺動性、熱融着性及び成形加工性に優れ、成形体の成形外観及び触感が良好な熱可塑性エラストマー組成物及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 エチレン・ α -オレフィン系共重合ゴムと、鉱物油系軟化剤と、 α -オレフィン系結晶性熱可塑性樹脂及び／又は α -オレフィン系非晶質熱可塑性樹脂で構成される α -オレフィン系熱可塑性樹脂と、からなるベースポリマーに対し、J I S K 2 2 8 3で規定される25℃における粘度が10000 c S t未満である未変性オルガノポリシロキサンと、粘度が10000 c S t以上である未変性オルガノポリシロキサンと、変性オルガノポリシロキサンと、を含有する樹脂・ゴム組成物を架橋剤の存在下で動的に熱処理してなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレン・ α -オレフィン系共重合ゴム（A）20～69質量部と、鉱物油系軟化剤（B1）20～79質量部と、 α -オレフィン系結晶性熱可塑性樹脂（c1）及び／又は α -オレフィン系非晶質熱可塑性樹脂（c2）で構成される α -オレフィン系熱可塑性樹脂（C）1～50質量部と、からなるベースポリマー

（D1）を100質量部とした場合、JIS K2283で規定される25℃における粘度が10000cSt未満である未変性オルガノポリシロキサン（E1）1～10質量部と、粘度が10000cSt以上である未変性オルガノポリシロキサン（F1）1～10質量部と、変性オルガノポリシロキサン（G）0.2～20質量部と、を含有する樹脂・ゴム組成物（H1）を架橋剤の存在下で動的に熱処理してなることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項2】 エチレン・ α -オレフィン系共重合ゴム（A）30～70質量%及び鉱物油系軟化剤（B2）30～70質量%〔但し、（A）+（B2）=100質量%〕からなる油展ゴム（X）30～99質量部と、鉱物油系軟化剤（B1）0～50質量部と、 α -オレフィン系結晶性熱可塑性樹脂（c1）及び／又は α -オレフィン系非晶質熱可塑性樹脂（c2）で構成される α -オレフィン系熱可塑性樹脂（C）1～50質量部と、からなるベースポリマー（D2）を100質量部とした場合、JIS K2283で規定される25℃における粘度が10000cSt未満である未変性オルガノポリシロキサン（E1）1～10質量部と、粘度が10000cSt以上である未変性オルガノポリシロキサン（F1）1～10質量部と、変性オルガノポリシロキサン（G）0.2～20質量部と、を混合して得られる樹脂・ゴム組成物（H2）を架橋剤の存在下で動的に熱処理してなることを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項3】 上記エチレン・ α -オレフィン系共重合ゴム（A）をデカリン溶媒中135℃で測定したときの極限粘度 $[\eta]$ が3.5～6.8dl/gである請求項1又は2に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項4】 請求項1乃至3のいずれかに記載の樹脂・ゴム組成物に架橋剤を配合し、これを連続式押出機又は密閉式混練機に供給し、動的に熱処理することを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物の製造方法。

【請求項5】 請求項1乃至3のいずれかに記載の樹脂・ゴム組成物を密閉式混練機を用いて熔融混練し、次いでこの熔融混練物に架橋剤を配合して連続式押出機に供給し、動的に熱処理することを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物の製造方法。

【請求項6】 請求項1乃至3のいずれかに記載の樹脂・ゴム組成物に架橋剤を配合し、連結した複数台の連続式混練機に供給し、動的に熱処理することを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の所属する技術分野】本発明は、熱可塑性エラストマー組成物及びその製造方法に関し、更に詳しくは、初期摺動性、耐久摺動性、耐磨耗性、熱融着性及び成形加工性に優れ、成形品の成形外観及び触感が良好な熱可塑性エラストマー組成物及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】エチレン系共重合ゴムとオレフィン系樹脂を架橋剤の存在下で動的に架橋することによって得られる熱可塑性エラストマーは、柔軟性があり、ゴムの性質に優れているうえ、加硫工程が不要であるため、通常の熱可塑性樹脂の成形方法である射出成形、異形押出成形、カレンダー加工、ブロー成形等により成形品を得ることができる。そのため、近年、省エネルギー、省資源、リサイクルといった観点から自動車部品、工業用品、電気電子部品、建材等に加硫ゴムや塩化ビニル樹脂の代替材用途として需要が拡大している。しかし、グラスランチャネル、ウィンドモール等の自動車用部品では窓ガラスに対する摺動性が悪く耐久性に劣る等問題点は多い。

【0003】この摺動性改善のために、特開2000-26668号公報では、オレフィン系熱可塑性エラストマーにオルガノポリシロキサンと脂肪族アミドを添加したオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物が開示され、特開2000-143884号公報では、オレフィン系熱可塑性エラストマーにアクリル変性オルガノポリシロキサンと、高級脂肪酸及び／又は高級脂肪酸アミドを併用したオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物が開示されているが、いずれも摺動性は不十分であり、また、脂肪酸アミドがブリードアウトするため外観不良を起こす問題点がある。更に、特開2000-95900号公報では、オレフィン系熱可塑性エラストマーに、粘度10～10⁶cSt未満のオルガノポリシロキサン、粘度10⁶～10⁸cStのオルガノポリシロキサン及びフッ素ポリマーを併用添加したオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物が開示されているが、オルガノポリシロキサンを多量配合するため摺動性は良好だが、オルガノポリシロキサンは、オレフィン系熱可塑性エラストマーとの相溶性が悪いためブリードアウトし、表面を触った時にぬめり感があり好ましくないという問題点がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、初期摺動性、耐久摺動性、耐磨耗性、熱融着性及び成形加工性に優れ、成形品の成形外観及び触感が良好な熱可塑性エラストマー組成物及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の熱可塑性

エラストマー組成物は、エチレン・ α -オレフィン系共重合ゴム(A)20~69質量部と、鉱物油系軟化剤(B1)20~79質量部と、 α -オレフィン系結晶性熱可塑性樹脂(c1)及び/又は α -オレフィン系非晶質熱可塑性樹脂(c2)で構成される α -オレフィン系熱可塑性樹脂(C)1~50質量部と、からなるベースポリマー(D1)を100質量部とした場合、JIS K2283で規定される25℃における粘度が1000 cSt未満である未変性オルガノポリシロキサン(E1)1~10質量部と、粘度が10000 cSt以上である未変性オルガノポリシロキサン(F1)1~10質量部と、変性オルガノポリシロキサン(G)0.2~20質量部と、を含有する樹脂・ゴム組成物(H1)を架橋剤の存在下で動的に熱処理してなることを特徴とする。

【0006】上記「エチレン・ α -オレフィン系共重合ゴム(A)」(以下、単に「共重合ゴム(A)」ともいう)は、エチレンと、エチレンを除く α -オレフィンとを主構成単位とする共重合ゴムである。この共重合ゴム全体を100モル%とした場合に、エチレン及び α -オレフィンを90モル%以上含有することが好ましい。

【0007】この共重合ゴム(A)を構成する α -オレフィンとしては、プロペン(以下「プロピレン」という。)、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ウンデセン等の炭素数3~12の α -オレフィンが挙げられ、1種単独であるいは2種以上を混合して用いることができる。これらのうち、プロピレン及び/又は1-ブテンが好ましく用いられる。

【0008】更に、その他の構成単位として、非共役ジエンを用いることができる。この非共役ジエンとしては、1,4-ペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエン、3,6-ジメチル-1,7-オクタジエン、4,5-ジメチル-1,7-オクタジエン、5-メチル-1,8-ノナジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン、2,5-ノルボルナジエン等が挙げられ、特にジシクロペンタジエン及び/又は5-エチリデン-2-ノルボルネンが好ましく用いられる。

【0009】即ち、共重合ゴム(A)としては、エチレン/ α -オレフィン二元共重合体、エチレン/ α -オレフィン/非共役ジエン三元共重合体等が好ましく用いられる。上記エチレン/ α -オレフィン二元共重合体としては、エチレン/プロピレン二元共重合体(以下、単に「EPM」という)及びエチレン/1-ブテン二元共重合体(以下、単に「EBM」という)が特に好ましく用いられる。更に、EPM及びEBMのエチレン含量は、

二元共重合体全体を100モル%とした場合に50~95モル%(より好ましくは60~90モル%)であることが好ましい。

【0010】また、上記エチレン/ α -オレフィン/非共役ジエン三元共重合体としては、エチレン/プロピレン/ジシクロペンタジエン三元共重合体、エチレン/プロピレン/5-エチリデン-2-ノルボルネン三元共重合体、エチレン/1-ブテン/ジシクロペンタジエン三元共重合体、及びエチレン/1-ブテン/5-エチリデン-2-ノルボルネン三元共重合体が特に好ましく用いられる。この三元共重合体におけるエチレン含量は、エチレン単位と、プロピレン又は1-ブテン単位の合計を100モル%とした場合に50~95モル%(より好ましくは60~90モル%)であることが好ましい。更に、ジシクロペンタジエン又は5-エチリデン-2-ノルボルネン含量は、エチレン単位と、プロピレン又は1-ブテン単位の合計を100モル%とした場合に、3~10モル%(より好ましくは3~8モル%)であることが好ましい。

【0011】上記二元共重合体及び上記三元共重合体のエチレン含量が50モル%未満であると架橋効率が低下する傾向(特に、架橋剤として有機過酸化物を使用した場合)にあり、十分な目的の物性が得られにくくなる。一方、エチレン含量が95モル%を超える場合は、共重合ゴム(A)の柔軟性が低下する傾向があり好ましくない。

【0012】本発明においては、共重合ゴム(A)として、上記二元共重合体及び上記三元共重合体等のほか、これらの重合体の有する水素原子の一部が塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子に置換されているハロゲン化共重合体や、塩化ビニル、酢酸ビニル、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸の誘導体[(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリルアミド等]、マレイン酸、マレイン酸の誘導体(無水マレイン酸、マレイミド、マレイン酸ジメチル等)、共役ジエン(ブタジエン、イソブレン、クロロブレン等)等の不飽和モノマーを上記二元共重合体、上記三元共重合体及びハロゲン化共重合体等に対してグラフト重合したグラフト共重合体等を用いることもできる。これらの共重合体は1種単独であるいは2種以上を併用することができる。

【0013】また、上記共重合ゴム(A)は、請求項3に示すように、デカリン溶媒中135℃で測定した場合の極限粘度 $[\eta]$ が3.5~6.8 dl/g(より好ましくは4.3~6.0 dl/g)である。この極限粘度が3.5 dl/g未満であると弾性回復性が低下する傾向にあり、一方、6.8 dl/gを超えると成形時の加工性が低下する傾向にあり好ましくない。更に、上記共重合ゴム(A)のX線回折測定による結晶化度は20%以下(より好ましくは15%以下)であることが好まし

い。結晶化度が20%を超える場合は共重合ゴムの柔軟性が低下する傾向があり好ましくない。また、上記共重合ゴム(A)がエチレン/ α -オレフィン/非共役ジエン三元共重合体である場合、よう素価は5~30(より好ましくは7~20)であることが好ましい。

【0014】上記共重合ゴム(A)は、例えば、チーグラー・ナッタ触媒と、可溶性バナジウム化合物と、有機アルミニウム化合物とを含む溶媒からなる触媒の存在下で、エチレン、 α -オレフィン及び非共役ジエンを、必要に応じて分子量調節剤として水素を供給しつつ重合する10方法等の、中・低圧法による重合方法により得ることができる。また、その重合は気相法(流動床又は攪拌床)、液相法(スラリー法又は溶液法)によって行うことができる。

【0015】上記可溶性バナジウム化合物としては、例えば、VOCl₃及びVCl₄の少なくとも一方とアルコールとの反応生成物を用いることが好ましい。アルコールとしては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、n-ヘキサノール、n-オクタノール、2-エチルヘキサノール、n-デカノール及びn-ドデカノール等を用いることができるが、これらのうち、炭素数3~8のアルコールが好ましく用いられる。

【0016】また、上記有機アルミニウム化合物としては、例えば、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-n-ヘキシルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジイソブチルアルミニウムモノクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジクロリド、トリメチルアルミニウムと水との反応生成物であるメチルアルミノキサン等が挙げられる。これらのうち、特にエチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリドとトリイソブチルアルミニウムとの混合物、トリイソブチルアルミニウムとブチルアルミニウムセスキクロリドとの混合物が好ましく用いられる。更に、上記溶媒としては、炭化水素が好ましく用いられ、これらのうち、特にn-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタ、イソオクタン、シクロヘキサンが好ましく用いられる。これらは1種単独であるいは2種以上を併用することができる。

【0017】尚、この共重合ゴム(A)には、植物油(やし油等)、脂肪酸と高級アルコールとのエステル類(フタル酸ジエステル類等)、リン酸トリエステル類、鉱物油(パラフィン系鉱物油、ナフテン系鉱物油、芳香族系鉱物油)等が含有されていてもよい。

【0018】上記「鉱物油系軟化剤(B1)」は、特に限定されないが、ナフテン油、パラフィン油、芳香族系

鉱物油等が挙げられ、特に、ナフテン油及び/又はパラフィン油が好ましく用いられる。

【0019】上記 α -オレフィン系熱可塑性樹脂(C)のうち、上記「 α -オレフィン系結晶性熱可塑性樹脂(c1)」(以下、単に「結晶質重合体(c1)」ともいう)は、 α -オレフィンを主成分とする。即ち、上記結晶質重合体(c1)全体を100質量%とした場合に、 α -オレフィンを80質量%以上(より好ましくは90質量%以上)含有することが好ましい。上記結晶質重合体(c1)は α -オレフィンの単独重合体であっても、2種以上の α -オレフィンの共重合体であっても、 α -オレフィンではない単量体との共重合体であってもよい。また、これらの異なる2種以上の重合体及び/又は共重合体の混合物であってもよい。

【0020】上記結晶質重合体(c1)を構成する α -オレフィンとしては、炭素数3以上の α -オレフィンを用いることが好ましく、上記共重合ゴムにおける同様な炭素数3~12の α -オレフィンを用いることがより好ましい。尚、エチレンとの共重合体である場合は、この共重合体全体を100モル%とした場合に、エチレン含量は40モル%以下(より好ましくは20モル%以下)であることが好ましい。

【0021】上記結晶質重合体(c1)を構成する重合体が、共重合体である場合、この共重合体はランダム共重合体及びブロック共重合体のいずれであってもよい。但し、下記の結晶化度を得るためにランダム共重合体では α -オレフィンを除く構成単位の合計含量を、ランダム共重合体全体を100モル%とした場合に15モル%以下(より好ましくは10モル%以下)とすることが好ましい。また、ブロック共重合体では α -オレフィンを除く構成単位の合計含量を、ブロック共重合体全体を100モル%とした場合に40モル%以下(より好ましくは20モル%以下)とすることが好ましい。尚、このようなランダム共重合体は、例えば上記共重合ゴム(A)と同様な方法により得ることができる。また、このようなブロック共重合体は、チーグラー・ナッタ触媒を用いるリビング重合により得ることができる。

【0022】また、上記結晶質重合体(c1)は結晶性を有する。この結晶性は、X線回折測定による結晶化度で50%以上(より好ましくは53%以上、更に好ましくは55%以上)であることが好ましい。また、この結晶化度は密度と密接に関係している。例えば、ポリプロピレンの場合、 α 型結晶(単斜晶形)の密度は0.936g/cm³、 β 型結晶(擬六方晶形)の密度は0.886g/cm³、非晶質(アタクチック)成分の密度は0.850g/cm³である。更に、ポリ1-ブテンの場合、アイソタクチック結晶の密度は0.91g/cm³、非晶質(アタクチック)成分の密度は0.87g/cm³である。従って、結晶化度が50%以上の結晶質重合体(c1)を得ようすると、密度は

0.89 g/cm³以上（より好ましくは0.90～0.94 g/cm³）とすることが好ましい。この結晶化度が50%未満、密度が0.89 g/cm³未満であると、耐熱性、強度等が低下する傾向にある。

【0023】更に、上記結晶質重合体（c1）の示差走査熱量測定法による最大ピーク温度、即ち融点（以下、単に「T_m」という）は100℃以上（より好ましくは120℃以上）であることが好ましい。T_mが100℃未満では十分な耐熱性及び強度が発揮されない傾向にある。また、T_mは構成される単量体により異なるが120℃以上であることが好ましい。また、メルトフローレート（温度230℃、荷重2.16 kgにおける）（以下、単に「MFR」という）は0.1～100 g/10分（より好ましくは0.5～80 g/10分）であることが好ましい。MFRが0.1 g/10分未満ではエラストマー組成物の混練加工性、押出加工性等が不十分となる傾向にある。一方、100 g/10分を超えると強度が低下する傾向にある。

【0024】従って、上記結晶質重合体（c1）としては、結晶化度が50%以上、密度が0.89 g/cm³以上であり、エチレン単位の含有量が20モル%以下であり、T_mが100℃以上であり、MFRが0.1～100 g/10分であり、融点が140～170℃であるポリプロピレン及び／又はプロピレンと、エチレンとの共重合体を用いることが特に好ましい。

【0025】上記α-オレフィン系熱可塑性樹脂（C）のうち、上記「α-オレフィン系非晶質熱可塑性樹脂」（以下、単に「非晶質重合体（c2）」ともいう。）は、α-オレフィンを主成分とする。即ち、上記非晶質重合体（c2）全体を100モル%とした場合に、α-オレフィンを50モル%以上（より好ましくは60モル%以上）含有することが好ましい。上記非晶質重合体（c2）はα-オレフィンの単独重合体であっても、2種以上のα-オレフィンの共重合体であっても、α-オレフィンではない単量体との共重合体であってもよい。また、これらの異なる2種以上の重合体及び／又は共重合体の混合物であってもよい。上記非晶質重合体（c2）を構成するα-オレフィンとしては、炭素数3以上のα-オレフィンを用いることが好ましく、上記共重合体（A）における例示と同様な炭素数3～12のα-オレフィンを用いることがより好ましい。

【0026】上記非晶質重合体（c2）としては、アタクチックポリプロピレン、アタクチックポリ-1-ブテン等の単独重合体や、プロピレン（50モル%以上含有）と他のα-オレフィン（エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン等）との共重合体、1-ブテン（50モル%以上含有）と他のα-オレフィン（エチレン、プロピレン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デ

セン等）との共重合体等が挙げられる。

【0027】上記非晶質重合体（c2）を構成する重合体が、共重合体である場合、この共重合体はランダム共重合体及びブロック共重合体のいずれであってもよい。但し、ブロック共重合体の場合、主成分となる（上記共重合体ではプロピレン、1-ブテン）α-オレフィン単位はアタクチック構造で結合している必要がある。また、上記非晶質共重合体（c2）が炭素数3以上のα-オレフィンとエチレンとの共重合体である場合、共重合体全体を100モル%とするとα-オレフィン含量は好ましくは50モル%以上（より好ましくは60～100モル%）である。

【0028】上記非晶質重合体（c2）としては、アタクチックポリプロピレン（プロピレン含量50モル%以上）、プロピレン（50モル%以上含有）とエチレンとの共重合体、プロピレンと1-ブテンとの共重合体を用いることが特に好ましい。尚、このアタクチックポリプロピレンは、上記結晶質重合体（c1）として用いることができるポリプロピレンの副生成物として得ることができる。また、アタクチックポリプロピレン及びアタクチックポリ-1-ブテンは、ジルコノセン化合物-メチルアルミノキサン触媒を用いる重合によっても得ることができる。更に、上記ランダム共重合体は、上記共重合体（A）と同様な方法により得ることができる。また、上記ブロック共重合体は、チーグラー-ナッタ触媒を用いるリビング重合により得ることができる。

【0029】また、上記非晶質重合体（c2）は190℃における熔融粘度が50000 cP以下（より好ましくは100～30000 cP、更に好ましくは200～20000 cP）である。この粘度が50000 cPを超えると被着体との接着強度が低下する傾向にある。更に、X線回折測定による結晶化度は、好ましくは50%未満（より好ましくは30%以下、更に好ましくは20%以下）である。この結晶化度は前記と同様に密度と密接に関係しており、0.85～0.89 g/cm³（より好ましくは0.85～0.88 g/cm³）であることが好ましい。更に、この非晶質重合体（c2）の数平均分子量M_nは1000～20000（より好ましくは1500～15000）であることが好ましい。熔融粘度が50000 cPを超える場合、結晶化度が50%を超える場合、密度が0.89 g/cm³を超える場合は、最終的に得られる熱可塑性エラストマー組成物を加硫ゴム又は熱可塑性エラストマーと射出融着する場合に、被着体との接着強度が低下する傾向にある。

【0030】上記α-オレフィン系熱可塑性樹脂（C）は、α-オレフィン系結晶性熱可塑性樹脂（c1）とα-オレフィン系非晶質熱可塑性樹脂（c2）の両方を用いてもよいし、いずれか一方のみを用いてもよい。

【0031】請求項1記載の熱可塑性エラストマー組成物に係わる上記ベースポリマー（D1）は、上記共重合

ゴム(A)、上記鉱物油系軟化剤(B1)、上記 α -オレフィン系熱可塑性樹脂(C)を含有する。これらの合計を100質量部とした場合、上記共重合ゴム(A)を20~69質量部(好ましくは23~65質量部、より好ましくは25~60質量部)、上記鉱物油系軟化剤(B1)を20~79質量部(好ましくは25~75質量部、より好ましくは25~70質量部)、上記 α -オレフィン系熱可塑性樹脂(C)を1~50質量部(好ましくは2~45質量部、より好ましくは5~40質量部)を含有する。

【0032】上記共重合ゴム(A)の配合量が20質量部未満であると、得られる熱可塑性エラストマーの柔軟性が低下する傾向にある。一方、上記共重合ゴム(A)の配合量が69質量部を超えると、架橋剤の存在下で熱処理して得られた熱可塑性エラストマー組成物の流動性が低下し、成形加工性が著しく悪化する。鉱物油系軟化剤(B1)の配合量が20質量部未満では、得られる熱可塑性エラストマーの流動性が低下する傾向にある。一方、鉱物油系軟化剤(B1)の配合量が79質量部を超えると、混練機内でエチレン・ α -オレフィン系共重合

ゴムと α -オレフィン系熱可塑性樹脂(C)との分散不良を起こす傾向にあるうえ、最終的に得られる本発明の熱可塑性エラストマー組成物のゴム弾性が悪化する。【0033】 α -オレフィン系熱可塑性樹脂(C)の配合量が1質量部未満であると、架橋剤の存在下で熱処理した場合、最終的に得られる熱可塑性エラストマー組成物の相構造(モルフォロジー)が良好な海島構造〔 α -オレフィン系熱可塑性樹脂が海(マトリックス)、架橋ゴムが島(ドメイン)〕にならず、成形加工性及び機械的特性が悪化する。一方、 α -オレフィン系熱可塑性樹脂(C)の配合量が50質量部を超えると得られる熱可塑性エラストマーの柔軟性とゴム弾性が低下し好ましくない。 α -オレフィン系結晶性熱可塑性樹脂(c1)と α -オレフィン系非晶質熱可塑性樹脂(c2)は、どちらか一方をあるいは両方を混合して使用してもよい。

【0034】請求項1において、上記(E1)及び(F1)で表される上記未変性オルガノポリシロキサンとしては、特に限定されない。上記未変性オルガノポリシロキサンの例としては、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、フルオロポリシロキサン、テトラメチルテトラフェニルポリシロキサン、メチルヒドロジェンポリシロキサン等が挙げられ、これらのうち、ジメチルポリシロキサンが好ましく用いられる。また、上記未変性オルガノポリシロキサン(E1)及び上記未変性オルガノポリシロキサン(F1)は同じ化合物でもよいし、異なったものの組み合わせでもよい。

【0035】上記未変性オルガノポリシロキサン(E1)は、JIS K2283で規定される25℃における粘度が10000cSt未満であり、好ましくは7000cSt未満、より好ましくは5000cSt未満で

ある。また、上記未変性オルガノポリシロキサン(E1)の配合量は、熱可塑性エラストマー組成物のベースポリマー(D1)100質量部に対して1~10質量部、好ましくは1~8質量部、より好ましくは1~5質量部である。尚、JIS K2283で規定される25℃における粘度が10000cSt未満の未変性オルガノポリシロキサン(E1)を単独で使用すると、この未変性オルガノポリシロキサンがブリードアウトする原因となる。

10 【0036】上記未変性オルガノポリシロキサン(F1)は、JIS K2283で規定される25℃における粘度が10000cSt以上であり、好ましくは10000~100000cSt、より好ましくは10000~100000cStである。上記未変性オルガノポリシロキサン(F1)の配合量は、上記ベースポリマー(D1)100質量部に対して1~10質量部、好ましくは1~8質量部である。尚、JIS K2283で規定される25℃における粘度が10000cSt以上の未変性オルガノポリシロキサン(F1)を単独で使用すると、摺動性が不足する傾向を示し、好ましくない。

【0037】JIS K2283で規定される25℃における粘度が10000cSt未満の上記未変性オルガノポリシロキサン(E1)と10000cSt以上の上記未変性オルガノポリシロキサン(F1)を併用することで摺動性が著しく向上する。これらの配合量の組み合わせとしては、好ましくは上記(E1)が1~10質量部、上記(F1)が1~10質量部、より好ましくは上記(E1)が1~5質量部、上記(F1)が1~5質量部である。

30 【0038】請求項1において、上記変性オルガノポリシロキサン(G)としては、オルガノポリシロキサンに官能基で化学修飾してあるものであれば特に限定されず、例えば、アクリル変性、エポキシ変性、アルキル変性、アミノ変性、カルボキシル変性、アルコール変性、フッ素変性、アルキルアラルポリエーテル変性、エポキシポリエーテル変性等が挙げられる。これらのうち、アクリル変性のオルガノポリシロキサンが好ましく用いられ、オルガノポリシロキサンにアクリル酸エステル又はアクリル酸と共重合可能な単量体との混合物をグラフト

40 重合させたものであることが好ましい。【0039】オルガノポリシロキサンにグラフト重合が可能なアクリル酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸ベンチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル等のアクリル酸アルキル、アクリル酸メトキシエチル、アクリル酸ブトキシエチル等のアクリル酸アルコキシアルキル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、アクリル酸ベンジル等が挙げられ、これらは1種単独であるい

は2種以上を混合して使用することができる。また、アクリル酸エステルと共重合可能な単量体としては、例えば(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル等のヒドロキシル基含有不飽和単量体等が挙げられる。これらは1種単独であるいは2種以上を混合して使用することができる。

【0040】グラフト重合に際し、オルガノポリシロキサンとアクリル酸エステル又はアクリル酸エステルと共重合可能な単量体との重合割合は、質量比で好ましくは〔オルガノポリシロキサン／アクリル酸エステル又はアクリル酸エステルと共重合可能な単量体〕＝9／1～1／9、より好ましくは8／2～2／8である。アクリル変性オルガノポリシロキサンとしては、信越化学工業社製の商品名「X-22-8171」や日信化学工業社製「シャリーヌR-2」等がある。

【0041】上記変性オルガノポリシロキサン(G)の含有量は、上記ベースポリマー(D1)を100質量部とした場合、0.2～20質量部であり、好ましくは0.5～15質量部、より好ましくは1～10質量部である。この変性オルガノポリシロキサンは、摺動性を付与する効果よりも、熱可塑性エラストマー組成物のベースポリマー(D1)と未変性オルガノポリシロキサン(E1)及び(F1)との相溶化剤として機能する。そのため、上記変性オルガノポリシロキサン(G)の配合量が0.2質量部未満では、相溶化が上手くいかず、混練機中で上記未変性オルガノポリシロキサン(E1)及び(F1)と、ベースポリマー(D1)との分散不良が起こったり、押出成形や射出成形等の成形加工性が悪化する傾向にある。一方、20質量部を超えると柔軟性や物性が低下する傾向にある。

【0042】請求項1記載の熱可塑性エラストマー組成物は、上記(A)～(G)を含有する樹脂・ゴム組成物(H1)を架橋剤の存在下で動的に熱処理することにより得られる。ここで用いられる架橋剤としては特に限定されないが、動的熱処理により、上記共重合ゴム(A)を架橋できるものであれば特に限定されない。この架橋剤としては、例えば、有機過酸化物、フェノール系架橋剤、硫黄、硫黄化合物、p-キノン、p-キノンジオキシムの誘導体、ビスマレイミド化合物、エポキシ化合物、シラン化合物及びアミノ樹脂等を挙げることができる。特に有機過酸化物及びフェノール系架橋剤が好ましく用いられる。

【0043】上記有機過酸化物としては、1, 3-ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3, 2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキセン-3, 2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 2'-ビス(t-ブチルパーオキシ)-p-イソプロピルベンゼン、ジクミルパーオキシド、ジ-t-ブチルパ

ーオキシド、t-ブチルパーオキシド、p-メンタンパーオキシド、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、ジラウロイルパーオキシド、ジアセチルパーオキシド、t-ブチルパーオキシベンゾエート、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、p-クロロベンゾイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ジ(t-ブチルパーオキシ)パーベンゾエート、n-ブチル-4, 4-ビス(t-ブチルパーオキシ)バレレート、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート等が挙げられる。これらのうち、1, 3-ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3, 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン等の分解温度が比較的高いものが好ましく用いられる。尚、これらの有機過酸化物は1種単独であるいは2種以上を混合して用いることができる。

【0044】更に、架橋剤として有機過酸化物を用いる場合は、架橋助剤と併用することにより架橋反応を穏やかに行うことができ、特に均一な架橋を形成することができる。この架橋助剤としては、硫黄又は硫黄化合物(粉末硫黄、コロイド硫黄、沈降硫黄、不溶性硫黄、表面処理硫黄、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド等)、オキシム化合物(p-キノンオキシム、p, p'-ジベンゾイルキノンオキシム等)、多官能性モノマー類(エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールブロパントリ(メタ)アクリレート、ジアリルツタレート、テトラアリルオキシエタン、トリアリルシアヌレート、N, N'-m-フェニレンビスマレイミド、N, N'-トリイレンビスマレイミド、無水マレイン酸、ジビニルベンゼン、ジ(メタ)アクリル酸亜鉛等)等が挙げられる。これらのうち、特に、p, p'-ジベンゾイルキノンオキシム、N, N'-m-フェニレンビスマレイミド、ジビニルベンゼンが好ましく用いられる。これらの架橋助剤は1種単独であるいは2種以上を混合して用いることができる。尚、架橋助剤のうち、N, N'-m-フェニレンビスマレイミドは、架橋剤としての作用を有するため、架橋剤として使用することもできる。

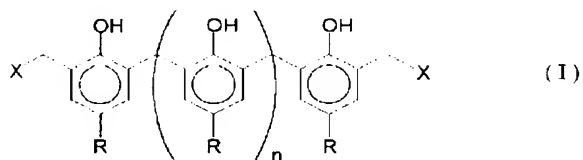
【0045】架橋剤として有機過酸化物を使用する場合は、その使用量は、上記ベースポリマー(D1)100質量部に対して好ましくは0.05～10質量部、より好ましくは0.1～5質量部とすることができる。有機過酸化物の使用量が0.05質量部未満であると、架橋度が不足し最終的に得られる熱可塑性エラストマー組成物のゴム弾性及び機械的強度が低下する恐れがある。一方、10質量部を超えると、架橋度が過度に高くなり、

成形加工性が悪化したり、機械的物性が低下する傾向にある。また、架橋剤として有機過酸化物を使用する場合の架橋助剤の使用量は、上記ベースポリマー（D1）100質量部に対して好ましくは10質量部以下、より好ましくは0.2～5質量部とすることができる。架橋助剤の使用量が10質量部を超えると、架橋度が過度に高くなり、成形加工性が悪化したり、機械的物性が低下する傾向にある。

【0046】また、架橋剤のうちフェノール系架橋剤としては、例えば、下記一般式（I）で示されるp-置換フェノール系化合物、o-置換フェノール-アルデヒド縮合物、m-置換フェノール-アルデヒド縮合物、臭素化アルキルフェノール-アルデヒド縮合物等が挙げられるが、特にp-置換フェノール系化合物が好ましく用いられる。

【0047】

【化1】



【0048】尚、nは0～10の整数であり、Xはヒドロキシル基、ハロゲン化アルキル基及びハロゲン原子の少なくともいずれかであり、Rは炭素数1～15の飽和炭化水素基である。

【0049】尚、p-置換フェノール系化合物は、アルカリ触媒の存在下においてp-置換フェノールとアルデヒド（好ましくはホルムアルデヒド）との縮合反応により得られる。架橋剤として、フェノール系架橋剤を用いる場合は、上記ベースポリマー（D1）100質量部に対して好ましくは0.2～10質量部、より好ましくは0.5～5質量部とすることができる。フェノール系架橋剤の使用量が0.2質量部未満であると、射出融着時の接着性及び射出融着により得られる成形体の弾性回復性が低下する傾向にある。一方、10質量部を超えると、熱可塑性エラストマー組成物の押出加工性及び射出加工性等が低下する傾向にある。

【0050】これらのフェノール系架橋剤は単独でも使用できるが、架橋速度を調節するため、架橋促進剤を併用することができる。この架橋促進剤としては、金属ハロゲン化物（塩化第一鉄、塩化第二鉄等）、有機ハロゲン化物（塩素化ポリブチレン、臭化ブチルゴム、クロロブレンゴム等）等が挙げられる。また、架橋促進剤の他、更に、酸化亜鉛等の金属酸化物やステアリン酸等の分散剤を併用することがより望ましい。

【0051】請求項2記載の熱可塑性エラストマー組成物は、エチレン・α-オレフィン系共重合ゴム（A）30～70質量%及び鉱物油系軟化剤（B2）30～70

質量%〔但し、（A）+（B2）=100質量%〕からなる油展ゴム（X）30～99質量部と、鉱物油系軟化剤（B1）0～50質量部と、α-オレフィン系結晶性熱可塑性樹脂（c1）及び/又はα-オレフィン系非晶質熱可塑性樹脂（c2）で構成されるα-オレフィン系熱可塑性樹脂（C）1～50質量部と、からなるベースポリマー（D2）を100質量部とした場合、JIS K2283で規定される25℃における粘度が10000cSt未満である未変性オルガノポリシロキサン（E1）1～10質量部と、粘度が10000cSt以上である未変性オルガノポリシロキサン（F1）1～10質量部と、変性オルガノポリシロキサン（G）0.2～20質量部と、を混合して得られる樹脂・ゴム組成物（H2）を架橋剤の存在下で動的に熱処理してなることを特徴とする。

【0052】上記油展ゴム（X）は、上記共重合ゴム（A）と上記鉱物油系軟化剤（B2）からなる。上記油展ゴム（X）を構成する上記共重合ゴム（A）と上記鉱物油系軟化剤（B2）の配合量の組み合わせは、好ましくは上記成分（A）が35～65質量%、上記成分（B2）が35～65質量%、より好ましくは上記成分（A）が40～60質量%、上記成分（B2）が40～60質量%である。上記成分（A）の配合量が30質量%未満であるかあるいは上記成分（B2）の配合量が70質量%を超えると最終的に得られる熱可塑性エラストマー組成物から軟化剤がブリードアウトしたり、機械的物性及びゴム弾性が低下する傾向にある。一方、上記成分（A）の配合量が70質量%を超えるかあるいは上記成分（B2）の配合量が30質量%未満では最終的に得られる熱可塑性エラストマー組成物の成形加工性が低下する傾向にある。尚、上記エチレン・α-オレフィン系共重合ゴム（A）と上記鉱物油系軟化剤（B2）としては前記に例示したものを用いることができる。

【0053】上記共重合ゴム（A）は、請求項3に示すように、デカリン溶媒中135℃で測定した場合の極限粘度〔η〕が3.5～6.8dl/g（より好ましくは4.3～6.0dl/g）である。この極限粘度が3.5dl/g未満であると弾性回復性が低下する傾向にあり、一方、6.8dl/gを超えると成形時の加工性が低下する傾向にあり好ましくない。更に、上記共重合ゴム（A）のX線回折測定による結晶化度は20%以下（より好ましくは15%以下）であることが好ましい。結晶化度が20%を超える場合は共重合ゴムの柔軟性が低下する傾向があり好ましくない。また、上記共重合ゴム（A）がエチレン/α-オレフィン/非共役ジエン三元共重合体である場合、よう素価は5～30（より好ましくは7～20）であることが好ましい。

【0054】請求項2記載の熱可塑性エラストマー組成物に係わる上記ベースポリマー（D2）は、上記油展ゴム（X）、必要に応じて鉱物油系軟化剤（B1）、上記

α -オレフィン系熱可塑性樹脂(C)を含有する。これらの合計を100質量部とした場合、上記油展ゴム(X)を30~99質量部(好ましくは35~97質量部、より好ましくは40~95質量部)、鉱物油系軟化剤(B1)を0~50質量部(好ましくは0~45質量部、より好ましくは0~40質量部)、 α -オレフィン系熱可塑性樹脂(C)を1~50質量部(好ましくは2~45質量部、より好ましくは5~40質量部)を含有する。尚、上記鉱物油系軟化剤(B1)及び上記 α -オレフィン系熱可塑性樹脂(C)としては、前記に例示したものをを用いることができる。

【0055】上記油展ゴム(X)の配合量が30質量部未満であると、得られる熱可塑性エラストマーの柔軟性が低下する傾向にある。一方、上記油展ゴム(X)の配合量が99質量部を超えると、架橋剤の存在下で熱処理して得られた熱可塑性エラストマー組成物の流動性が低下し、成形加工性が著しく悪化する。後に添加する上記鉱物油系軟化剤(B1)の配合量が50質量部を超えると、練り機内で上記油展ゴム(X)を構成する共重合ゴム(A)と α -オレフィン系熱可塑性樹脂(C)との分散不良を起こす傾向にあるうえ、最終的に得られる本発明の熱可塑性エラストマー組成物のゴム弾性が悪化する。

【0056】上記 α -オレフィン系熱可塑性樹脂(C)の配合量が1質量部未満であると、架橋剤の存在下で熱処理した場合、動的架橋型熱可塑性エラストマーの特徴である良好な海島構造のモルフォロジーが形成されず熱可塑性エラストマーにならない。一方、上記 α -オレフィン系熱可塑性樹脂(C)の配合量が50質量部を超えると得られる熱可塑性エラストマーの柔軟性とゴム弾性が低下し好ましくない。上記 α -オレフィン系結晶性熱可塑性樹脂(c1)と上記 α -オレフィン系非晶質熱可塑性樹脂(c2)は、どちらか一方をあるいは両方を混合して使用してもよい。

【0057】請求項2記載の熱可塑性エラストマー組成物に係わる上記(E1)及び(F1)で表される未変性オルガノポリシロキサンとしては、前記に例示したものをを用いることができる。上記未変性オルガノポリシロキサン(E1)の配合量は、熱可塑性エラストマー組成物のベースポリマー(D2)100質量部に対して1~10質量部、好ましくは1~8質量部、より好ましくは1~5質量部である。尚、JIS K2283で規定される25℃における粘度が10000cSt未満の未変性オルガノポリシロキサン(E1)を単独で使用すると、オルガノポリシロキサンがブリードアウトする原因となる。上記未変性オルガノポリシロキサン(F1)の配合量は、上記ベースポリマー(D2)100質量部に対して1~10質量部、好ましくは1~8質量部、より好ましくは1~5質量部である。尚、JIS K2283で規定される25℃における粘度が10000cSt以上

のオルガノポリシロキサン(F1)を単独で使用すると、摺動性が不足する傾向を示し、好ましくない。

【0058】JIS K2283で規定される25℃における粘度が10000cSt未満の未変性オルガノポリシロキサン(E1)と10000cSt以上の未変性オルガノポリシロキサン(F1)を併用することで摺動性が著しく向上する。これらの配合量の組み合わせとしては、好ましくは上記(E1)が1~10質量部、上記(F1)が1~10質量部、より好ましくは上記(E1)が1~5質量部、上記(F1)が1~5質量部である。

【0059】請求項2記載の熱可塑性エラストマー組成物に係わる上記(G)で表される変性オルガノポリシロキサンとしては、前記に例示したものをを用いることができる。上記変性オルガノポリシロキサン(G)の配合量は、上記ベースポリマー(D2)を100質量部とした場合、0.2~20質量部であり、好ましくは0.5~15質量部、より好ましくは1~10質量部である。この変性オルガノポリシロキサン(G)は、摺動性を付与する効果よりも、熱可塑性エラストマー組成物のベースポリマー(D2)とオルガノポリシロキサンとの相溶化剤として機能する。そのため、上記変性オルガノポリシロキサン(G)の配合量が0.2質量部未満では、相溶化が上手くいかず、混練機中で上記未変性オルガノポリシロキサン(E)及び(F)と、ベースポリマー(D2)との分散不良が起こったり、押出成形や射出成形等の成形加工性が悪化する傾向にある。一方、20質量部を超えると柔軟性や物性が低下する傾向にある。

【0060】請求項2記載の熱可塑性エラストマー組成物は、上記(X)及び上記(C)~(G)を混合して得られる樹脂・ゴム組成物(H2)を架橋剤の存在下で動的に熱処理される。ここで用いられる架橋剤としては特に限定されないが、動的熱処理により、上記共重合ゴム(A)を架橋できるものであれば特に限定されない。架橋剤の例示及び使用量は、前記と同様である。

【0061】本発明の熱可塑性エラストマー組成物には、適宜、補強材(カーボンブラック、シリカ等)、充填材(クレイ、タルク、炭酸カルシウム等)、加工助剤、着色剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、老化防止剤、熱安定剤、滑剤、離型剤、難燃剤、発泡剤、帯電防止剤、防かび剤等の添加剤等を配合することができる。更に、上記共重合ゴム(A)、上記鉱物油系軟化剤(B1)及び(B2)、上記 α -オレフィン系熱可塑性樹脂(C)の他にも、例えば、天然ゴム、ポリイソブレンゴム、ポリブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、ブチルゴム、アクリルゴム等を添加してもよい。

【0062】請求項4記載の熱可塑性エラストマーの製造方法は、請求項1乃至3のいずれかに記載の樹脂・ゴム組成物に架橋剤を配合し、これを連続式押出機又は密

閉式混練機に供給し、動的に熱処理することを特徴とする。上記架橋剤としては、前記に例示したものをを用いることができる。

【0063】上記「動的に熱処理する」とは、剪断力を加えること及び加熱することの両方を行うことをいう。この動的熱処理は、例えば、熔融混練装置を用いて行うことができる。このうち混練を行うことのできる装置としては、例えば、開放型のミキシングロール、非開放型のバンバリーミキサー、一軸押出機、二軸押出機、ニーダー等の装置を挙げることができる。これらのうち、経済性、処理効率等の観点から一軸押出機及び／又は二軸押出機を用いることが好ましい。この混練装置で行う処理はバッチ式でも連続式であってもよい。

【0064】上記連続式押出機としては上記熱可塑性エラストマー組成物を架橋剤の存在下で熔融混練することができるならば特に限定されず、例えば、一軸押出機、二軸押出機、二軸ローター型押出機等が挙げられる。これらのうち、二軸押出機が好ましく用いられ、更にはL/D（スクリュウ有効長さLと外径Dとの比）が好ましくは30以上、より好ましくは36～60の二軸押出機が好ましく用いられる。二軸押出機としては、例えば、2本のスクリュウが噛み合うもの、噛み合わないもの等任意の二軸押出機を使用することができるが、2本のスクリュウの回転方向が同一方向でスクリュウが噛み合うものがより好ましい。このような二軸押出機としては池貝社製GT、神戸製鋼所社製KTX、日本製鋼所社製TEX、東芝機械社製TEM、ワーナー社製ZSK（いずれも商標）等が挙げられる。

【0065】上記連続式押出機で熱可塑性エラストマー組成物を製造する場合、上記未変性及び変性オルガノポリシロキサン（B1）の供給方法としては、粉体の場合、ミキサーを用いて架橋反応に供される樹脂・ゴム組成物と予め混合して上記連続式押出機に供給する方法があるが、液体の場合、ミキサーを用いて架橋反応に供される樹脂・ゴム組成物と予め混合して上記連続式押出機に供給する方法、又はフィードホッパーとダイとの間に設けられたバレル開口部から供給する方法等がある。

【0066】上記連続式押出機で熱可塑性エラストマー組成物を製造する場合、鉱物油系軟化剤（B1及びB2）、架橋剤及び架橋助剤の供給方法としては、ミキサーを用いて架橋反応に供される上記樹脂・ゴム組成物と予め混合して上記連続式押出機に供給する方法、又はフィードホッパーとダイとの間に設けられたバレル開口部から供給する方法等がある。

【0067】上記密閉式混練機としては樹脂・ゴム組成物を架橋剤の存在下で熔融混練することができるならば特に限定されず、例えば、加圧型ニーダー、バンバリーミキサー、ブラベンダーミキサー等が挙げられる。

【0068】上記密閉式混練機で熱可塑性エラストマー組成物を製造する場合、上記未変性及び変性オルガノボ

リシロキサン、上記鉱物油系軟化剤（B1及びB2）、架橋剤及び架橋助剤は予め上記α-オレフィン系熱可塑性樹脂（C）と混合してもよいし、予め混合することなく上記密閉式混練機中に各々供給してもよく、特に限定はされない。また、樹脂・ゴム組成物を熔融混練した後で上記未変性及び変性、上記鉱物油系軟化剤（B1及びB2）、架橋剤及び架橋助剤を投入してもよいし、最初から樹脂・ゴム組成物と一緒に上記密閉式混練機に入れ熔融混練してもよく、手順は特に限定されない。また、無機充填材等の添加材等を、上記密閉式混練機又は上記連続式押出機に供給することができる。

【0069】請求項5記載の熱可塑性エラストマー組成物の製造方法は、請求項1乃至3のいずれかに記載の樹脂・ゴム組成物を密閉式混練機を用いて熔融混練し、次いでこの熔融混練物に架橋剤を配合して連続式押出機に供給し、その後動的に熱処理することを特徴とする。

【0070】上記密閉式混練機及び上記連続式混練機は上記例示したものをを用いることができる。架橋剤を除いて上記樹脂・ゴム組成物を上記密閉式混練機を用いて熔融混練する場合、上記未変性及び変性オルガノポリシロキサン及び上記鉱物油系軟化剤（B1）は予め樹脂・ゴム組成物と混合してもよいし、予め混合することなく上記密閉式混練機中に各々供給してもよく、特に手順は限定はされない。また、樹脂・ゴム組成物を熔融混練した後で上記未変性オルガノポリシロキサン（E）及び（F）、上記変性オルガノポリシロキサン（G）及び上記鉱物油系軟化剤（B1）を投入してもよいし、最初から樹脂・ゴム組成物と一緒に上記密閉式混練機に入れ熔融混練してもよく、手順は特に限定されない。

【0071】上記密閉式混練機で得られた熔融混練物は、フィードローダーを用いてペレット状に加工してもよいし、一旦、ロールミルにてシート化したものをシートベレタイザーでペレット加工してもよい。

【0072】上記連続式押出機を用いて樹脂・ゴム組成物を動的架橋する場合、架橋剤、架橋助剤及び鉱物油系軟化剤（B1）の供給方法としては、ミキサーを用いて架橋反応に供される樹脂・ゴム組成物と予め混合して上記連続式押出機に供給する方法や、フィードホッパーとダイとの間に設けられたバレル開口部から供給する方法等とすることができる。

【0073】無機充填材等の添加剤等は、上記密閉式混練機に供給することも、上記連続式押出機に供給することもでき、更には両方の押出機に供給することもできる。

【0074】請求項6記載の熱可塑性エラストマー組成物の製造方法は、請求項1乃至3のいずれかに記載の樹脂・ゴム組成物に架橋剤を配合し、連結した複数台の連続式混練機に供給し、動的に熱処理することを特徴とする。

【0075】上記製造方法は、例えば、樹脂・ゴム組成

10

20

30

40

50

物を連結した2台の上記連続式混練機の中の第1連続式混練機に供給し、第1連続式押出機内で架橋剤の存在下で樹脂・ゴム組成物を混練し、実質的に動的架橋反応が進行していない段階で第2連続式押出機に供給して動的架橋を進行させ、架橋する方法である。

【0076】上記第1連続式押出機としては、例えば、一軸押出機、二軸押出機、二軸ローター型連続式混練機等が挙げられ、これらのうち、特に二軸ローター型連続式押出機が好ましく用いられる。上記二軸ローター型連続式押出機としては日本製鋼所社製C1M、神戸製鋼所社製ミクストロンFCM、NCM、LCM、ACM(いずれも商標)がある。

【0077】上記第1連続式押出機における混練物は、熔融状態で上記第2連続式押出機に供給されることが好ましく、上記第2連続式押出機に供給される際の混練物の温度は、 α -オレフィン系熱可塑性樹脂の融点や架橋剤種等により異なるが、好ましくは140℃～250℃、より好ましくは150℃～240℃、更に好ましくは150℃～230℃とすることができる。

【0078】上記第2連続式押出機としては、例えば、一軸押出機、二軸押出機、二軸ローター型押出機等が挙げられるが、これらのうち、二軸押出機が好ましく用いられ、更にはL/D(スクリー有効長Lと外径Dとの比)が好ましくは30以上、より好ましくは36～60の二軸押出機が好ましく用いられる。二軸押出機としては、例えば、2本のスクリーが噛み合うもの、噛み合わないもの等任意の二軸押出機を使用することができる。2本のスクリーの回転方向が同一方向でスクリーが噛み合うものがより好ましい。このような二軸押出機としては池貝社製GT、神戸製鋼所社製KTX、日本製鋼所社製TEX、東芝機械社製TEM、ワーナー社製ZSK(いずれも商標)等が挙げられる。

【0079】例えば2台の連続式押出機を連結した装置を用いて熱可塑性エラストマー組成部を製造する場合、上記未変性及び変性オルガノポリシロキサン供給方法としては、①ミキサーを用いて架橋反応に供される樹脂・ゴム組成物と予め混合して第1連続式押出機に供給する方法、②第1連続式押出機及び／又は第2連続式押出機のフィードホッパーから供給する方法、③第1連続式押出機及び／又は第2連続式押出機のフィードホッパーとダイとの間に設けられたバレル開口部から供給する方法等が挙げられる。

【0080】上記鉍物油系軟化剤(B1)、無機充填材等の添加剤等は、第1連続式押出機に供給することも、第2連続式押出機に供給することもでき、更には両方の押出機に供給することもできる。

【0081】請求項4乃至6に示される三種の動的熱処理の条件は、特に限定されないが、 α -オレフィン系熱可塑性樹脂(C)の融点、架橋剤の種類、混練形態等によって異なるが、通常、処理温度は120℃～350

℃、より好ましくは140℃～320℃、更に好ましくは160℃～300℃とすることができる。

【0082】

【発明の実施の形態】以下に、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に何ら制約されるものではない。先ず、組成物原料として用いた油展ゴム(X)、共重合ゴム、鉍物油系軟化剤(B1)、 α -オレフィン系結晶性熱可塑性樹脂(c1)、 α -オレフィン系非晶質熱可塑性樹脂(c2)、未変性オルガノポリシロキサン、変性オルガノポリシロキサンを以下に示す。

【0083】〔1〕油展ゴム(X)

①油展ゴム1：エチレン／プロピレン／5-エチリデン-2-ノルボルネン三元共重合体

エチレン含量66質量%、5-エチリデン-2-ノルボルネン含量4.5質量%、極限粘度4.7dl/g、鉍物油系軟化剤(商品名「PW-380」、出光化学社製)含有量50質量%

②油展ゴム2：エチレン／プロピレン／5-エチリデン-2-ノルボルネン三元共重合体

エチレン含量66質量%、5-エチリデン-2-ノルボルネン含量4.5質量%、極限粘度3.8dl/g、鉍物油系軟化剤(商品名「PW-380」、出光化学社製)含有量40質量%

【0084】〔2〕鉍物油系軟化剤(B1)：商品名「PW-380」、出光化学社製

〔3〕 α -オレフィン系結晶性熱可塑性樹脂(c1)

①(c11)：プロピレン／エチレンランダム共重合体 密度0.90g/cm³、MFR(温度230℃、荷重2.16kg)23g/10min、商品名「ノバテックPP-FL25R」、日本ポリケム社製

②(c12)：ポリプロピレン重合体 密度0.90g/cm³、MFR(温度230℃、荷重2.16kg)3g/10min、商品名「ノバテックPP-MA4」、日本ポリケム社製

〔4〕 α -オレフィン系非晶質熱可塑性樹脂(c2)

①プロピレン／1-ブテン非晶質共重合体 プロピレン含量71モル%、熔融粘度8000cps、密度0.879g/cm³、Mn6500、商品名「APAO-UT2780」、宇部興産社製

【0085】〔5〕未変性オルガノポリシロキサン

①ポリジメチルシロキサン 粘度100cSt、商品名「シリコーンオイルSH-200」、東レ・ダウコーニング社製

②ポリジメチルシロキサン 粘度1000cSt、商品名「シリコーンオイルSH-200」、東レ・ダウコーニング社製

③ポリジメチルシロキサン 粘度5000cSt、商品名「シリコーンオイルSH-200」、東レ・ダウコーニング社製

【0086】〔6〕未変性オルガノポリシロキサン

①ポリジメチルシロキサン

粘度12500cSt、商品名「シリコーンオイルSH-200」、東レ・ダウコーニング社製

②超高分子量シリコーンゴム

粘度1000000cSt以上、商品名「BY16-140」、東レ・ダウコーニング社製

〔7〕変性オルガノポリシロキサン(G)

アクリル変性シリコーン樹脂、商品名「x-22-8171」、信越化学工業社製

【0087】また、架橋剤1として、2,5-ジメチル-2,5-ジ(4-ブチルパーオキシ)ヘキサン(商品名「パーヘキサ25B-40」、日本油脂社製)を、架橋剤2として、N,N'-m-フェニレンビスマレイミド(商品名「バルノックPM」、大内新興化学社製)、架橋助剤として、ジビニルベンゼン(三共化成社製)を用いた。更に、老化添加剤として、商品名「イルガノックス1010」(日本チバガイギー社製)を用いた。 *

*【0088】実施例1~7、比較例1~5(密閉式混練機+連続式混練機による製造)

表1及び2に示す配合から架橋剤を除いたものを、150℃に加熱した加圧ニーダー(森山製作所社製)に投入し、各成分が均一に分散するまで40rpmで15分間混練した。その後、熔融状態の組成物をフィーダー(森山製作所社製)にてペレット化した。得られたペレットに表1及び2に示す配合割合で架橋剤及び架橋助剤を添加し、ヘンシェルミキサーにて30秒間混合した後、重量式フィーダーを用いて二軸押出機(同方向非噛み合い型スクリュウ、L/D-38.5、池貝社製、品名「PCM-45」)に吐出量40kg/hで供給し、200℃、スクリュウ回転数300rpm、滞留時間2分で動的熱処理を施しながら押出を行い、熱可塑性エラストマー組成物を得た。

【0089】

【表1】

表1

			実 施 例						
油展ゴム	極限粘度 (dl/g)	鉱物油系 軟化剤含量 (質量%)	1	2	3	4	5	6	7
油展ゴム1	47	50	30	32.5	40	70	70	70	70
油展ゴム2	38	40	30	32.5	40				
鉱物油系軟化剤(B)			25	15	5				
α-オレフィン系結晶性熱可塑性樹脂(c1-1)			5	5	7.5	25	25	30	30
α-オレフィン系結晶性熱可塑性樹脂(c1-2)									
α-オレフィン系非晶質熱可塑性樹脂(c2)			5	5	7.5	5	5		
オルガノポリシロキサ	粘度 100cSt						0.5		0.5
	粘度 1000cSt			3	3	1.5		1.5	
	粘度 5000cSt	1.5							
	粘度 12500cSt	1.5	3	3	1.5		1.5		
	粘度 >1000000cSt						2.5		2.5
アクリル変性オルガノポリシロキサ			1	1	1	1	0.5	1	0.5
架橋剤1			1	1	1	0.5	0.5	0.5	0.5
架橋剤2						1	1	1	1
架橋助剤			1.3	1.3	1.3				
老化防止剤			0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
MFR (g/10min)			330	520	280	300	285	285	270
硬度(JIS-A)			42	41	51	85	87	87	87
引張破断強度 (MPa)			3.9	3.7	4.6	10	9.8	9.8	10.1
引張破断伸び (%)			800	770	760	740	710	710	720
圧縮永久歪み (%)			42	43	46	59	60	60	60
初期弾動性	静摩擦係数		0.61	0.45	0.32	0.29	0.3	0.45	0.31
	動摩擦係数		0.63	0.38	0.29	0.25	0.26	0.34	0.28
耐久弾動性	静摩擦係数		0.57	0.52	0.62	0.3	0.35	0.52	0.36
	動摩擦係数		0.57	0.35	0.25	0.28	0.3	0.43	0.32
ブリード試験 (○=なし, ×=あり)			○	○	○	○	○	○	○
押出加工性			○	○	○	○	○	○	○
射出成形性			○	○	○	○	○	○	○

【0090】

【表2】

表2

油展ゴム	極限粘度 (dl/g)	鉱物油系 酸化剤含量 (質量%)	比較例				
			1	2	3	4	5
油展ゴムA1	47	50	32.5	32.5	32.5	32.5	32.5
油展ゴムA2	38	40	32.5	32.5	32.5	32.5	32.5
鉱物油系酸化剤(B)			15	15	15	15	15
α-オレフィン系結晶性熱可塑性樹脂(c1-1)			5	5	5	5	5
α-オレフィン系結晶性熱可塑性樹脂(c1-2)							
α-オレフィン系非晶性熱可塑性樹脂(c2)			5	5	5	5	5
オルガポリシリカ	粘度 100cSt		3				
	粘度 1000cSt			3			3
	粘度 5000cSt				3		
	粘度 12500cSt					3	3
	粘度 >1000000cSt						
アクリル系オルガポリシリカ							
架橋剤1			1	1	1	1	1
架橋剤2							
架橋助剤			1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
老化防止剤			0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
MFR (g/10min)			200	130	290	250	280
硬度[JIS-A]			43	43	42	42	42
引張破断強度 (MPa)			4	3.9	4.2	4.1	3.7
引張破断伸び (%)			760	760	780	770	680
圧縮永久歪み (%)			39	40	43	45	43
初期摺動性	静摩擦係数	0.55	0.81	0.92	0.97	0.95	
	動摩擦係数	0.53	0.67	0.72	0.7	0.69	
耐久摺動性	静摩擦係数	1.5	1.48	1.16	0.98	1.25	
	動摩擦係数	1.1	1	0.73	0.59	1.1	
ブリード試験 (○=なし, ×=あり)			×	×	×	○	×
押出加工性			○	○	○	○	×
射出融着性			○	○	○	○	×

【0091】熱可塑性エラストマー組成物の評価

上記のようにして得られた熱可塑性エラストマー組成物を評価するために下記項目の測定を行った。

〔ア〕メルトフローレート(MFR)

230℃、荷重10kgで測定し、表1及び2に示した。

〔イ〕硬度、引張破断強度及び引張破断伸び

JIS-K6301に準じて測定した。

〔ウ〕圧縮永久歪み

JIS-K6301に準じ、70℃、22時間、25%圧縮の条件で測定した。

【0092】〔エ〕初期摺動性及び耐久摺動性

往復摺動試験機(東測精密社製)を用いて、荷重233g/3cm²(面圧78g/cm²)、ガラスリング試験片摺動速度=100mm/min(1ストローク=50mm)で、外径25.7mm、内径20mm、高さ16.5mm、重さ9.6gの円筒型ガラスリング試験片に対する、熱可塑性エラストマー組成物より作製した試験片(長さ110mm、幅61mm、厚さ2mm)の静摩擦係数及び動摩擦係数を測定した。初期摺動性は、熱可塑性エラストマー組成物の試験片を射出成形後、1日経過したものをを用い、室温にて測定した。また、耐久摺動性は、100℃のギアオープンに射出成形後から500時間経過したものをを用い、室温にて測定した。

〔オ〕ブリード試験

ギアオープン(東洋精機社製)の中に熱可塑性エラストマー組成物より作製した試験片を入れ、100℃、120時間放置し、試験片の表面状態を目視観察した。

【0093】〔カ〕押出加工性

ラボプラストミル押出機(東洋精機社製、外径=20mm、L/D=2.5)を用いて、下記条件にて平板押出(L全幅25mm、厚み1.5mm)を行い、その外観を目視で評価した。表面が平滑でエッジあるものは○、それ以外は全て×とした。

シリンダーC1=180℃

シリンダーC2=190℃

シリンダーC3=210℃

ダイ=205℃

スクリー回転数:40rpm

〔キ〕射出融着性

熱可塑性エラストマー組成物を射出融着した試験片を用いて、熱可塑性エラストマー組成物と被着体との継ぎ目部を起点として、角度180°に折り曲げたときの剥離状態を目視にて観察し、表1及び2に併記した。尚、表1及び2における○、△、×は、各々以下の評価基準による。

○:剥離せず

△:一部剥離

×:剥離して破断に到る

【0094】尚、上記〔イ〕～〔オ〕については、以下の方法で試験片を作製した。即ち、上記のようにして得られた熱可塑性エラストマー組成物を、射出成形機(型式「N-100」、日本製鋼所社製)により120×120×2mmの大きさに射出成形した試験片を作製した。

【0095】また、上記〔キ〕については、以下のよう

にオレフィン系加硫ゴムからなる被着体を作製し、試験に供した。エチレン/プロピレン/5-エチリデン-2-ノルボルネン三元共重合体(エチレン含量72モル%、プロピレン含量28モル%、ムーニー粘度92、よう素価15、商品名「EP 103A」、JSR社製)100質量部に対して、カーボンブラック(商品名「シースト116」、東海カーボン社製)145質量部、パラフィン系プロセスオイル(商品名「PW380」、出光興産社製)85質量部、活性亜鉛華(堺化学工業社製)5質量部、ステアリン酸(旭電化工業社製)1質量部、加工助剤(商品名「ヒタノール1501」、日立化成工業社製)1質量部、離型剤(商品名「ストラクトールWB212」、シル・アンド・ザイラハー社製)2質量部、可塑剤(ポリエチレングリコール)1質量部を配合した混合物を得た。この混合物をバンバリーミキサーを用いて、50℃、70rpm、混練時間2.5分の条件で混練した。次いで、脱水剤(商品名「ベスタP1」、井上石灰工業社製)10質量部、加硫促進剤(商品名「M」1質量部、商品名「PX」1質量部、商品名「TT」0.5質量部、商品名「D」1質量部、すべて大内新興化学工業社製)、硫黄2.2質量部を添加して、オープンロールを用いて50℃で混練した。その後、170℃で10分間加硫して、120mm四方、厚さ2mmの加硫ゴムシートを得た。このシートを、ダンヘルカッターで長さ60mm、幅50mmに打ち抜いて被着体を得た。

【0096】実施例の効果

*

*比較例1乃至3は、低粘度の未変性オルガノポリシロキサンのみを用い、またアクリル変性オルガノポリシロキサンを含まない例であり、押出加工性及び射出融着性に優れるが、初期及び耐久における摺動性に劣っており、ブリードが確認された。比較例4は高粘度の未変性オルガノポリシロキサンのみを用い、またアクリル変性オルガノポリシロキサンを含まない例であり、押出加工性及び射出融着性に優れるが、初期及び耐久における摺動性に劣っていた。比較例5は低粘度及び高粘度の未変性オルガノポリシロキサンを含むが、アクリル変性オルガノポリシロキサンを含まない例であり、初期及び耐久における摺動性、押出加工性、射出融着性、に劣っており、ブリードも確認された。一方、実施例1乃至7の熱可塑性エラストマー組成物は、初期及び耐久における摺動性と押出加工性に優れ、オルガノポリシロキサンのブリードも見られない。また、射出融着性についても剥離、破断等は見られず、優れた射出融着性を有することが分かる。

【0097】

【発明の効果】本発明によれば、射出成形、押出成形、中空成形、圧縮成形、真空成形、積層成形、カレンダー成形等により加工が容易な熱可塑性エラストマー組成物を得ることができる。また、押出性、摺動性、加硫ゴムに対する射出融着性、更には成形外観及び触感に優れた熱可塑性エラストマー組成物を得ることができる。特に、摺動性については初期のみでなく長期にわたって優れた性質を示す。

フロントページの続き

(72)発明者 中西 英雄
東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
(72)発明者 鼎 健太郎
東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
(72)発明者 岡本 隆浩
東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

Fターム(参考) 4F070 AA15 AA16 AA60 AA63 AB08
AB09 AB16 AB19 AB24 AC20
AC37 AC40 AC46 AC52 AC56
AC65 AC86 AC94 AE02 AE08
BA02 CA01 CA05 CA06 GB02
GR08
4J002 AE05W BB113 BB133 BB15X
BB16X BB163 BN03X BN174
CC155 CP035 DA046 DG006
EE056 EK036 EK046 EK056
EK066 EK076 EK086 EL026
ER006 ES016 EX086 FD02W
FD145 FD146 GL00 GM00
GN00 GQ00

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第3区分
 【発行日】平成17年4月7日(2005.4.7)

【公開番号】特開2002-201320(P2002-201320A)
 【公開日】平成14年7月19日(2002.7.19)
 【出願番号】特願2000-403062(P2000-403062)
 【国際特許分類第7版】

C 0 8 L 23/08
 C 0 8 J 3/24
 C 0 8 L 23/00
 C 0 8 L 83/04
 C 0 8 L 91/00

【F I】

C 0 8 L 23/08
 C 0 8 J 3/24 C E S Z
 C 0 8 L 23/00
 C 0 8 L 83/04
 C 0 8 L 91/00

【手続補正書】
 【提出日】平成16年5月20日(2004.5.20)
 【手続補正1】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】0009
 【補正方法】変更
 【補正の内容】
 【0009】

即ち、共重合ゴム(A)としては、エチレン・ α -オレフィン二元共重合体、エチレン・ α -オレフィン・非共役ジエン三元共重合体等が好ましく用いられる。

上記エチレン・ α -オレフィン二元共重合体としては、エチレン・プロピレン二元共重合体(以下、単に「EPM」という)及びエチレン・1-ブテン二元共重合体(以下、単に「EBM」という)が特に好ましく用いられる。更に、EPM及びEBMのエチレン含量は、二元共重合体全体を100モル%とした場合に50～95モル%(より好ましくは60～90モル%)であることが好ましい。

【手続補正2】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】0010
 【補正方法】変更
 【補正の内容】
 【0010】

また、上記エチレン・ α -オレフィン・非共役ジエン三元共重合体としては、エチレン・プロピレン・ジシクロペンタジエン三元共重合体、エチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネン三元共重合体、エチレン・1-ブテン・ジシクロペンタジエン三元共重合体、及びエチレン・1-ブテン・5-エチリデン-2-ノルボルネン三元共重合体が特に好ましく用いられる。この三元共重合体におけるエチレン含量は、エチレン単位と、プロピレン又は1-ブテン単位の合計を100モル%とした場合に50～95モル%(より好ましくは60～90モル%)であることが好ましい。更に、ジシクロペンタジエン又は5-エチリデン-2-ノルボルネン含量は、エチレン単位と、プロピレン又は1-ブテン単位の合計を100モル%とした場合に、3～10モル%(より好ましくは3～8

モル%)であることが好ましい。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0013】

また、上記共重合ゴム(A)は、請求項3に示すように、デカリン溶媒中135℃で測定した場合の極限粘度 $[\eta]$ が3.5~6.8dl/g(より好ましくは4.3~6.0dl/g)である。この極限粘度が3.5dl/g未満であると弾性回復性が低下する傾向にあり、一方、6.8dl/gを超えると成形時の加工性が低下する傾向にあり好ましくない。更に、上記共重合ゴム(A)のX線回折測定による結晶化度は20%以下(より好ましくは15%以下)であることが好ましい。結晶化度が20%を超える場合は共重合ゴムの柔軟性が低下する傾向があり好ましくない。

また、上記共重合ゴム(A)がエチレン・ α -オレフィン・非共役ジエン三元共重合体である場合、よう素価は5~30(より好ましくは7~20)であることが好ましい。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0053

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0053】

上記共重合ゴム(A)は、請求項3に示すように、デカリン溶媒中135℃で測定した場合の極限粘度 $[\eta]$ が3.5~6.8dl/g(より好ましくは4.3~6.0dl/g)である。この極限粘度が3.5dl/g未満であると弾性回復性が低下する傾向にあり、一方、6.8dl/gを超えると成形時の加工性が低下する傾向にあり好ましくない。更に、上記共重合ゴム(A)のX線回折測定による結晶化度は20%以下(より好ましくは15%以下)であることが好ましい。結晶化度が20%を超える場合は共重合ゴムの柔軟性が低下する傾向があり好ましくない。

また、上記共重合ゴム(A)がエチレン・ α -オレフィン・非共役ジエン三元共重合体である場合、よう素価は5~30(より好ましくは7~20)であることが好ましい。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0083

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0083】

〔1〕油展ゴム(X)

(1)油展ゴム1:エチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネン三元共重合体

エチレン含量66質量%、5-エチリデン-2-ノルボルネン含量4.5質量%、極限粘度4.7dl/g、鉍物油系軟化剤(商品名「PW-380」、出光興産社製)含有量50質量%

(2)油展ゴム2:エチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネン三元共重合体

エチレン含量66質量%、5-エチリデン-2-ノルボルネン含量4.5質量%、極限粘度3.8dl/g、鉍物油系軟化剤(商品名「PW-380」、出光興産社製)含有量40質量%

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0084

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0084】

〔2〕 鉱物油系軟化剤（B1）：商品名「PW-380」、出光興産社製

〔3〕 α -オレフィン系結晶性熱可塑性樹脂（c1）

（1）（c11）：プロピレン・エチレンランダム共重合体

密度0.90 g/cm³、MFR（温度230℃、荷重2.16 kg）23 g/10 min.、商品名「ノバテックPP FL25R」、日本ポリケム社製

（2）（c12）：ポリプロピレン重合体

密度0.90 g/cm³、MFR（温度230℃、荷重2.16 kg）3 g/10 min.、商品名「ノバテックPP MA4」、日本ポリケム社製

〔4〕 α -オレフィン系非晶質熱可塑性樹脂（c2）

（1）プロピレン・1-ブテン非晶質共重合体

プロピレン含量71モル%、熔融粘度8000 cps、密度0.879 g/cm³、Mn6500、商品名「APAO UT2780」、宇部興産社製

【手続補正7】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0085

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0085】

〔5〕 未変性オルガノポリシロキサン

（1）ポリジメチルシロキサン

粘度100 cSt、商品名「シリコーンオイルSH-200」、東レ・ダウコーニング・シリコーン社製

（2）ポリジメチルシロキサン

粘度1000 cSt、商品名「シリコーンオイルSH-200」、東レ・ダウコーニング・シリコーン社製

（3）ポリジメチルシロキサン

粘度5000 cSt、商品名「シリコーンオイルSH-200」、東レ・ダウコーニング・シリコーン社製

【手続補正8】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0086

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0086】

〔6〕 未変性オルガノポリシロキサン

（1）ポリジメチルシロキサン

粘度12500 cSt、商品名「シリコーンオイルSH-200」、東レ・ダウコーニング・シリコーン社製

（2）超高分子量シリコーンゴム

粘度1000000 cSt以上、商品名「BY16-140」、東レ・ダウコーニング・シリコーン社製

〔7〕 変性オルガノポリシロキサン（G）

—アクリル変性シリコーン樹脂、商品名「x-22-8171」、信越化学工業社製

【手続補正9】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0095

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0095】

また、上記〔キ〕については、以下のようにオレフィン系加硫ゴムからなる被着体を作製し、試験に供した。

エチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネン三元共重合体（エチレン含量72モル%、プロピレン含量28モル%、ムーニー粘度92、よう素価15、商品名「EP 103A」、JSR社製）100質量部に対して、カーボンブラック（商品名「シースト116」、東海カーボン社製）145質量部、パラフィン系プロセスオイル（商品名「PW-380」、出光興産社製）85質量部、活性亜鉛華（堺化学工業社製）5質量部、ステアリン酸（旭電化工業社製）1質量部、加工助剤（商品名「ヒタノール1501」、日立化成工業社製）1質量部、離型剤（商品名「ストラクトールWB212」、シル・アンド・ザイラハー社製）2質量部、可塑剤（ポリエチレングリコール）1質量部を配合した混合物を得た。

この混合物をバンバリーミキサーを用いて、50℃、70rpm、混練時間2.5分の条件で混練した。次いで、脱水剤（商品名「ベスタPP」、井上石灰工業社製）10質量部、加硫促進剤（商品名「M」1質量部、商品名「PX」1質量部、商品名「TT」0.5質量部、商品名「D」1質量部、すべて大内新興化学工業社製）、硫黄2.2質量部を添加して、オープンロールを用いて50℃で混練した。その後、170℃で10分間加硫して、120mm四方、厚さ2mmの加硫ゴムシートを得た。このシートを、ダンベルカッターで長さ60mm、幅50mmに打ち抜いて被着体を得た。

以上